

УДК 538.958; 535.8

КРЕМНИЕВЫЕ ЧАСТИЦЫ С РЕЗОНАНСОМ ФАНО, ПОЛУЧЕННЫЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ЖИДКОСТИ

Н. Н. Мельник¹, К. О. Айыыжы², Д. С. Косцов¹, В. В. Трегулов³,
А. И. Иванов³, Н. Б. Рыбин⁴, Н. В. Рыбина⁴, Е. В. Бармина²

Показана возможность получения кремниевых частиц с резонансом Фано методом лазерной абляции в жидкости с использованием наносекундного волоконного иттербиевого лазера с длиной волны 1060–1070 нм. В качестве мишени использовалась кремниевая пластина с пленкой пористого кремния, легированной бором. Приведены результаты исследования мишени и кремниевых частиц методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: резонанс Фано, комбинационное рассеяние света, пористый кремний, лазерная абляция, кремниевые частицы.

Кремниевые наночастицы перспективны для создания светодиодов и лазеров на квантовых точках, химических датчиков, гибких солнечных батарей, литий-ионных аккумуляторов большой емкости [1, 2]. Также они могут использоваться для создания биометок при лечении опухолей с минимальным воздействием на окружающие ткани в фототермической терапии [3, 4]. Одним из методов получения кремниевых наночастиц является лазерная абляция кремниевой мишени с применением мощных импульсных лазеров [5]. Мишени из пористого кремния (por-Si) более предпочтительны по сравнению с кристаллическим кремнием. Наличие пор в por-Si уменьшает механическую прочность и теплопроводность мишеней, что способствует снижению порога абляции и повышению выхода наночастиц [4]. Ещё одной актуальной задачей является реализация резонанса Фано в полупроводниковых материалах и структурах. Резонанс Фано

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

³ Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46.

⁴ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина, 390005 Россия, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

возникает при интерференции между широким континуальным состоянием и узким дискретным состоянием и представляет собой асимметричный нелоренцев резонанс [6]. Согласно резонанс Фано [7] является частным случаем резонансов связанных состояний в континууме (bound state in continuum).

Применение резонанса Фано актуально для улучшения характеристик оптических датчиков, лазеров, для создания новых оптических систем передачи и хранения информации с улучшенными характеристиками [6], а также в целях совершенствования метода спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) при исследовании крайне низких концентраций сложных органических соединений [8]. Резонанс Фано наблюдается в специально изготовленных твердотельных структурах на основе метаповерхностей с периодически расположенными наноразмерными элементами, в том числе кремниевыми [7]. Также важно отметить, что резонанс Фано наблюдается в монокристаллическом кремнии с высокой концентрацией акцепторной примеси (10^{19} – 10^{20} см $^{-3}$) [9]. На данный момент нет однозначного объяснения механизма проявления резонанс Фано в высоколегированном кремнии p -типа. Некоторые авторы объясняют Фано резонанс перекрытием некоторого континуума электронных возбуждений с дискретным фононным состоянием [9, 10]. Однако для кремния взаимодействие между фононами и электронной подсистемой запрещено (фундаментальное колебание кремния имеет симметрию F_{2g} и ИК не активно). Судя по всему, имеет место необходимость рассмотрения нарушения правил отбора для КР и ИК спектров, что было показано в [11].

Целью данной работы является получение кремниевых частиц с резонансом Фано с помощью лазерной абляции в жидкости при использовании в качестве мишени пленки por-Si . Свободные кремниевые частицы с резонансом Фано, полученные методом лазерной абляции в жидкости, могут быть актуальны для фототермической терапии. Однако в литературе не сообщается о получении и исследовании таких частиц.

Для изготовления мишени использовались кремниевые монокристаллические пластины p -типа проводимости, с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пленка por-Si выращивалась методом двухэтапного металл-стимулированного травления, суть которого подробно описана в [12]. Сначала на кремниевой пластине осаждались серебряные частицы из раствора: Ag_2SO_4 (0.01 M): HF (46%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3, в течение 20 с. Затем пластины с частицами Ag помещались в раствор H_2O_2 (1.24 M): HF (46%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) с соотношением компонентов 1:0.5:0.25, и выдерживались в течение 60 мин. В

результате формировался пористый слой. Далее образцы отмывались в концентрированной азотной кислоте для удаления серебряных частиц. Затем на поверхность por-Si наносился раствор диффузанта – спиртовой раствор борной кислоты с концентрацией 9% и проводилась термическая диффузия при температуре 1100 °С в течение 120 мин. После диффузии пластины отмывались в HF (46%) в течение 10 мин для удаления окисленного поверхностного слоя por-Si . Диффузия бора проводилась с целью создания высоколегированной области внутри кремниевых кристаллитов por-Si с концентрацией акцепторной примеси порядка 10^{19} – 10^{20} см^{-3} , что необходимо для реализации резонанса Фано в кремнии [9].

С целью изучения особенностей структуры мишени производилось исследование её фронтальной (рис. 1(а)) поверхности и поперечного скола (рис. 1(б)) с помощью электронного растрового микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония). Пленка por-Si мишени образована отдельными разделенными блоками кремниевых кристаллитов, выходящими на поверхность (рис. 1(а)), состоящими из протяженных нитевидных структур, ориентированных вдоль нормали к поверхности подложки (рис. 1(б)). Толщина пленки por-Si составляет 54 ± 3 мкм (рис. 1(б)).

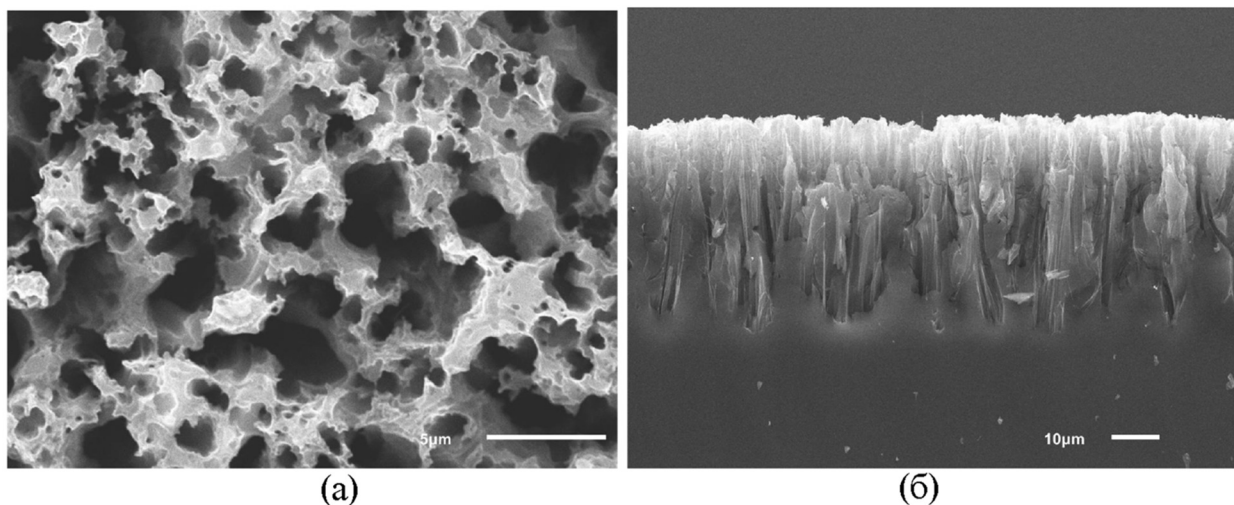


Рис. 1: Изображения типичной области фронтальной поверхности (а) и поперечного скола (б) мишени, полученные электронным растровым микроскопом.

С целью исследования особенностей распределения параметров резонанса Фано по толщине мишени измерялись спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на поперечном сколе. Использовался спектрометр inVia (Renishaw). Возбуждение КРС осуществлялось лазером на длине волны 785 нм. Спектры КРС измерялись в режиме мик-

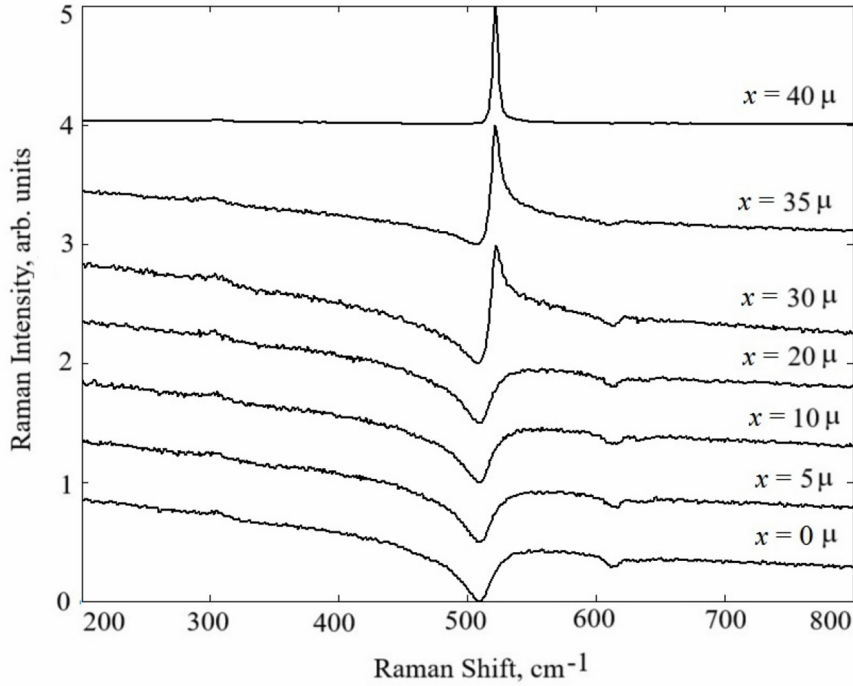


Рис. 2: Спектры КРС вблизи линии 521 см^{-1} , измеренные на разных расстояниях x от фронтальной поверхности пленки por-Si (на графике расстояния указаны в микрометрах).

розонда в геометрии “отражение назад”. Пространственное разрешение при измерении спектров КРС составляло 0.8 мкм . На рис. 2 представлены спектры КРС вблизи линии фундаментального колебания кристаллической решетки кремния 521 см^{-1} (спектральная линия КРС первого порядка кремния), измеренные на разных расстояниях x от фронтальной поверхности пленки por-Si .

С целью количественной оценки резонанса Фано проводилось моделирование спектральной линии КРС первого порядка кремния вблизи частоты 521 см^{-1} с помощью формулы:

$$I(\nu) = \frac{1}{(q^2 + 1)} \frac{(q + \Omega)^2}{(1 + \Omega^2)}, \quad (1)$$

где q – параметр Фано (безразмерная величина), Ω – безразмерная частота:

$$\Omega = (\nu - \nu_0)/\Gamma, \quad (2)$$

ν – текущее значение частоты, ν_0 , Γ – положение и ширина спектральной линии резонанса Фано, соответственно [12]. Значения величин q , Γ и ν_0 отдельных слоев кремниевой мишени представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры резонанса Фано спектральной линии первого порядка кремния на разных расстояниях от фронтальной поверхности пленки por-Si

№	x , мкм	ν_0 , см^{-1}	Γ , см^{-1}	q , отн. ед.
1	0	509.5	13.0	0.09
2	5	509.9	12.9	0.14
3	10	510.7	12.6	0.19
4	20	512.0	12.0	0.3
5	30	517.0	6.0	1.4
6	35	518.0	4.7	2.2
7	40	521.0	2.2	15.0

Наиболее сильно резонанс Фано проявляется при минимальных значениях q [6, 13]. Таким образом, резонанс Фано проявляется на расстоянии 35 мкм от поверхности пленки por-Si (табл. 1). С дальнейшим увеличением x значение q резко возрастает и резонанс Фано перестает заметно проявляться на спектре КРС (табл. 1, рис. 2).

Кремниевые частицы изготавливались методом лазерной абляции поверхности пленки por-Si мишени. Использовался волоконный иттербиевый лазер YLPM-1-4x200-20-20 (IPG Photonics, Россия) со средней мощностью 20 Вт и длиной волны излучения 1060–1070 нм. Облучение мишени производилось с частотой следования импульсов 20 кГц, энергией импульса 1 мДж, длительностью импульса 200 нс, при средней мощности 1 Вт. Длительность процесса абляции составляла 20 мин. При облучении мишень находилась под слоем изопропанола в стеклянной кювете объемом 10 мл, толщина слоя изопропанола над поверхностью мишени составляла 4 мм. Кремниевые частицы очищались путем осаждения частиц на дно с помощью центрифуги и последующей заменой разложившегося изопропанола на чистый изопропанол (3 повтора). Затем полученные кремниевые частицы осаждались на плоское алюминиевое зеркало для исследования морфологии и КРС.

Морфология кремниевых частиц, осажденных на поверхности алюминиевого зеркала, изучалась с помощью растрового электронного микроскопа. Изображение типичной области скопления частиц показано на рис. 3(а). Изображение наиболее мелкой кремниевой частицы представлено на рис. 3(б). Изучение изображений на рис. 3 показало, что кремниевые частицы преимущественно имеют форму, близкую к сферической. Также встречаются кластеры неправильной формы, образованные отдельными

слипшимися сферическими частицами. Размер кремниевых частиц меняется в пределах 0.13–6.71 мкм.

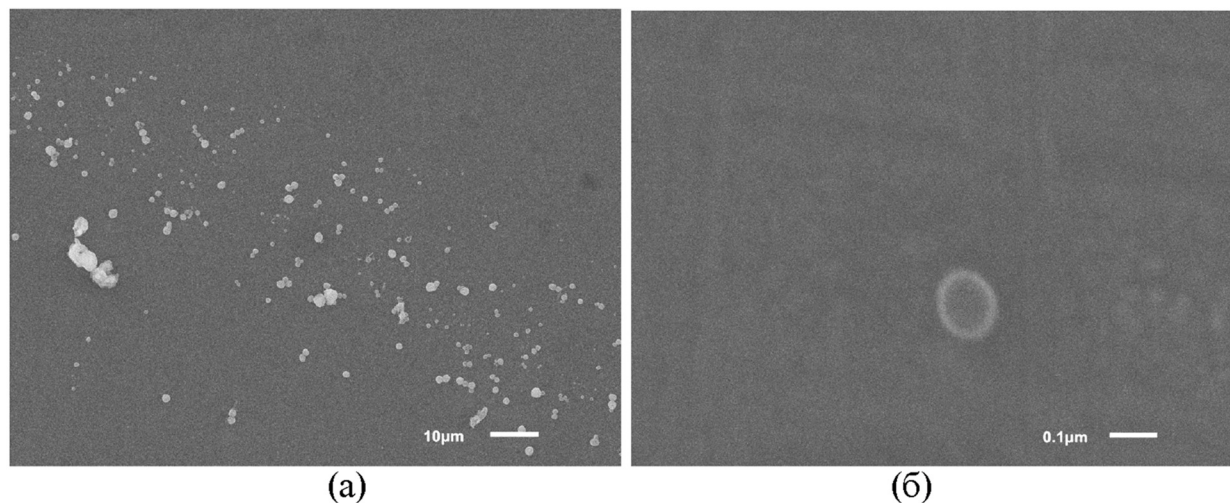


Рис. 3: Изображения кремниевых частиц на масштабах 10 мкм (а) и 0.1 мкм (б), полученные растровым электронным микроскопом.

В связи с тем, что пространственное разрешение спектрометра КРС составляет 0.8 мкм, исследовались частицы с минимальным размером 1 мкм. Уменьшение размера частицы приводит к резкому снижению соотношения сигнал-шум и анализ измеренного спектра КРС не дает надежных данных при вычислении величин q , Γ и ν_0 по формулам (1) и (2). Спектры КРС измерялись для отдельных групп частиц с размерами $d = 1\text{--}6$ мкм. Из каждой группы частиц с одинаковым размером d выбирались частицы с минимальным и максимальным значениями параметра q . Значения величин q , Γ и ν_0 для указанных групп частиц представлены в табл. 2. На рис. 4 представлены спектры КРС групп частиц с разными размерами d с минимальным и максимальным значениями параметра q .

Спектр КРС 2а на рис. 4 характерен для аморфного кремния с резонансом Фано [14]. Спектры КРС остальных частиц характерны для кристаллического кремния. Для кремниевых частиц в пределах каждой группы с определенным размером d отмечается существенный разброс параметров, характеризующих резонанс Фано (табл. 2). Размер кремниевых частиц имеет существенный разброс (0.13–6.71 мкм). Для снижения разброса размеров можно использовать дополнительное облучение кремниевых частиц в растворе после их получения [5].

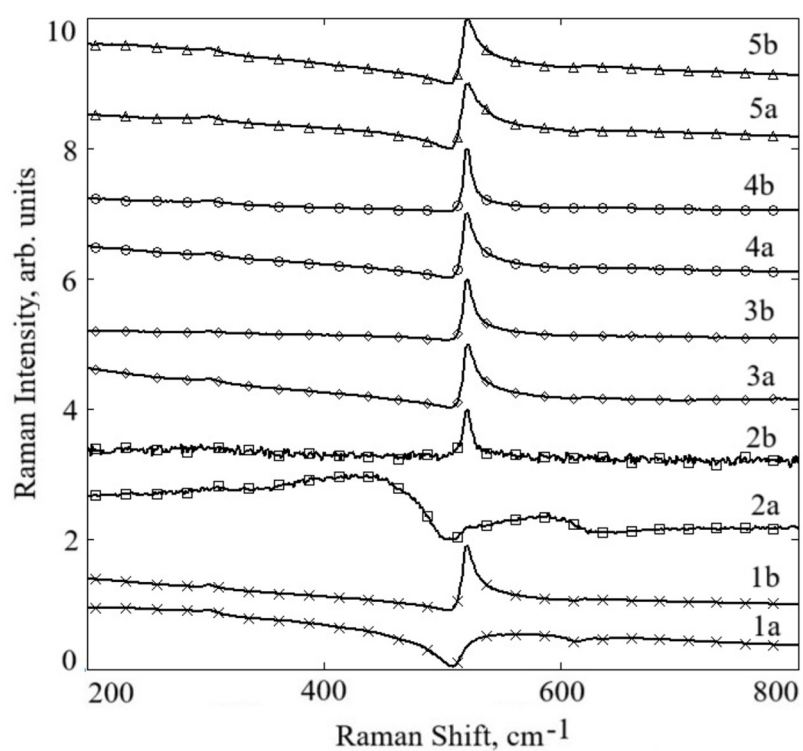


Рис. 4: Спектры КРС отдельных групп кремниевых частиц с различными размерами.

Т а б л и ц а 2

Параметры резонанса Фано спектральной линии первого порядка кремния
для частиц с различными размерами

d , мкм	ν_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	q , отн. ед.	Номер спектра на рис. 4
1	509.0	13.0	0.19	1a
	515.7	5.5	2.6	1b
2	506.0	15.0	0.02	2a
	519.0	3.8	4.9	2b
3	517.5	5.4	2.1	3a
	518.5	4.5	3.2	3b
4	516.5	5.1	2.6	4a
	518.5	4.0	3.8	4b
5	516.3	6.7	1.6	5a
	518.0	6.0	2.0	5b

Таким образом, в данной работе впервые показана возможность получения свободных кремниевых частиц с резонансом Фано методом лазерной абляции в жидкости. Это может представлять интерес для создания биометок при лечении опухолей в фототермической терапии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. S. Vendamani, Syed Hamad, V. Saikiran, et al., J. Mater. Sci. **50**, 1666 (2015). DOI: 10.1007/s10853-014-8727-9.
- [2] Niussha Lasemi, Christian Rentenberger, Gerhard Liedl, Dominik Eder, Nanoscale Adv. **2**, 3991 (2020). DOI: 10.1039/d0na00317d.
- [3] S. Barcikowski, A. Hahn, A. V. Kabashin, B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **87**, 47 (2007). DOI: 10.1007/s00339-006-3852-1.
- [4] S. V. Zobotnov, A. V. Skobelkina, E. A. Sergeeva, et al., Sensors **20**, 4874 (2020). DOI: 10.3390/s20174874.
- [5] Г. Н. Макаров, Успехи физических наук **187**(7), 673 (2013). DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673.
- [6] M. F. Limonov, Advances in Optics and Photonics **13**(3), 703 (2021). <https://doi.org/10.1364/AOP.420731>.
- [7] K. L. Koshelev, Z. F. Sadrieva, A. A. Shcherbakov, et al., Phys. Usp. **66**, 494 (2023). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.12.039120>.
- [8] Zhengkun Wang, Haiyang Sha, Ke Yang, et al., Optics & Laser Technology **157**, 108771 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108771>.
- [9] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, et al., Journal of Raman Spectroscopy **41**(12), 1759 (2010). <https://doi.org/10.1002/jrs.2614>.
- [10] Л. А. Фальковский, Письма в ЖЭТФ **62**(3), 227 (1995).
- [11] R. Gajić et al., Journal of Physics: Condensed Matter **15**(17), 2923 (2003).
- [12] G. Korotchenkov, *Porous Silicon: From Formation to Application* (London, CRC Press, 2016). ISBN 9780367575328.
- [13] М. В. Рыбин, И. С. Синев, К. Б. Самусев и др., Физика твердого тела **56**(3), 560 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783414030263>.
- [14] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, В. С. Хиллов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **51**(11), 52 (2024). DOI: 10.3103/S1068335624600785.

Поступила в редакцию 4 июня 2025 г.

После доработки 6 октября 2025 г.

Принята к публикации 7 октября 2025 г.